# Über den Ozon-Abbau des Kautschuks.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

**Carl Gerlach**

aus Heidenheim a. Brenz.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1928.

1929.

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Spezialdruckerei für Dissertationen.

Referent: Universitäts-Professor Dr. R. Pummerer.
Dekan: Universitäts-Professor Dr. R. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Herrn Professor Dr. R. Pummerer bin ich für seine Anregungen und Unterstützung mit Rat und Tat zu ergebenstem Dank verpflichtet. Herrn Dr. A. Rieche danke ich für die Ausführung einer Reihe von Mikro-Analysen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533901_0031

# Inhaltsübersicht.


Seite

Einleitung . . . . . 9

Stand der Konstitutionsermittlung des Kautschuks . . . . . 9

Theoretischer Teil . . . . . 17

Stoffbilanz über die Spaltstücke beim Ozonabbau . . . . . 19

Versuchsergebnisse . . . . . 19

1. Fehlen von Harzen . . . . . 19
2. Steigerung der Ausbeuten an Spaltstücken . . . . . 19
3. Flüchtige Aldehyde und Ketone . . . . . 20
   a) Aceton . . . . . 20
   b) Acetaldehyd . . . . . 20
   c) Lävulinaldehyd . . . . . 20
4. Flüchtige Säuren . . . . . 20
   Essigsäure und Ameisensäure . . . . . 21
5. Nichtflüchtige Säuren . . . . . 21
   Lävulinsäure und Bernsteinsäure . . . . . 21
6. Lävulinaldehyd-peroxyd . . . . . 22

Praktischer Teil . . . . . 25

Beschreibung der Versuche . . . . . 25

I. Ozonisierung von Crêpe-Kautschuk . . . . . 25
   A. Gewinnung und Umfällung des Ozonids . . . . . 25
   B. Spaltung des Crêpe-Kautschuk-Ozonids . . . . . 26
   C. Prüfung der Spaltungs-Lösung auf leicht flüchtige Anteile . 26
   D. Spaltung von Crêpe-Kautschuk-Ozonid unter Zusatz von Kreide . . . . . 27

II. Ozonisierung von dialysiertem Latex . . . . . 28
   A. Gewinnung des Ozonids . . . . . 28
   B. Spaltung des Ozonids aus dialysiertem Latex . . . . . 28
   C. Prüfung auf leicht flüchtige Spaltprodukte . . . . . 28

III. Ozonisierung von Smoked Sheet . . . . . 28
   A. Gewinnung des Ozonids . . . . . 28
   B. Spaltung des Ozonids aus Smoked Sheet . . . . . 29
   C. Bestimmung sehr leicht flüchtiger Aldehyde und Ketone . . 29
   D. Ermittlung der flüchtigen Säuren . . . . . 30
   E. Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren . . . . . 31

Seite

IV. Ozonisierung von Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet . . . 32
A. Gewinnung des Ozonids . . . . . 32
B. Spaltung des Ozonids . . . . . 33
C. Bestimmung der flüchtigen Säuren . . . . . 34
D. Ermittlung der nicht flüchtigen Säuren . . . . . 36
E. Bestimmung des Lävulinaldehyds . . . . . 37
F. Prüfung auf Aceton . . . . . 38
V. Ozonisierung von Sol-Kautschuk aus alkali-gereinigtem Latex . . . . . 38
VI. Über das Harries'sche Lävulinaldehyd-diperoxyd . . . . 39
A. Äquivalent- und Molekulargewicht . . . . . 40
B. Analysen . . . . . 41
C. Versuche über die Reduktion des Peroxyds . . . . . 41
1. Reduktion mit Ferro-Salz . . . . . 41
2. Reduktion mit Titan-trichlorid . . . . . 42

---

Zur weiteren Orientierung sei auf folgende Bücher hingewiesen:

Ditmar, Der pyrogene Zerfall des Kautschuks. Steinkopff & Springer, 1907.

C. D. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschuk-Arten. Springer, Berlin 1919.

Luff-Schmelkes, Die Chemie des Kautschuks. Springer, Berlin 1925.

K. Gottlob, Technologie der Kautschukwaren. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1925.

# Einleitung.

Die empirische Kautschuk-Formel $(C_5H_8)_x$ ist gegenwärtig allgemein anerkannt. Dennoch steht trotz jahrelanger Arbeiten die Frage immer noch offen, wieviel Moleküle des Grundkohlenwasserstoffs im Kautschuk zusammengetreten sind und welche Anordnung — ob ein ketten- oder ringförmiges Gebilde — vorliegt. Der gangbarste Weg, in solchen Fällen die Konstitutionsermittlung zu finden, ist immer der Abbau des Moleküls gewesen.

Rein historisch betrachtet ist beim Kautschuk die trockene Destillation schon sehr interessant. Die ersten systematischen Arbeiten stammen von Bouchardat[1] und von Williams[2]. Dieser erhielt bei der Destillation drei Fraktionen: Isopren (K.P. 37°), Dipenten (K.P. 170—173°) und Heveen (K.P. über 300°). Später fand G. Bouchardat[3] noch Butylen, Äthylen und Methan. Wl. Ipatiew und N. Wittorf stellten in der ersten Fraktion Trimethyl-Äthylen neben Isopren fest. Weber[4] gelangte schließlich zu Polyterpenen.

Nach diesen Abbauversuchen durch trockene Destillation setzten Arbeiten ein mit dem Ziele, aus den erhaltenen Fraktionen rückwärts Kautschuk oder richtiger kautschukähnliche Produkte zu gewinnen. Bouchardat[5] erhitzte Isopren in Gegenwart von Kohlensäure im geschlossenen Rohr, später behandelte er Isopren mit konzentrierter Salzsäure, um die Polymerisation zu beschleunigen. Tilden[6] gelangte ebenfalls zu einem Polymerisat

---

[1] Journal de Pharmacie **23**, 457 (1837).

[2] Proc. Roy. Soc. **10**, 516 (1860); Jahr.-Ber. d. Chem. 1860, 494.

[3] Bull. Soc. Chim. **24**, 112 (1875); Compt. rend. **80**, 1446 (1875).

[4] Chemistry of India Rubber, S. 29.

[5] Compt. Rend. **89**, 361 und 1117 (1879).

[6] Chem. News **46**, 120 (1882); **65**, 265 (1892); Journ. Chem. Soc. **45**, 410 (1884).

bei Anwendung von Nitrosylchlorid statt Salzsäure. Wallach[1] hatte Erfolg, als er Isopren im geschlossenen Rohr belichtete. Pickles[2] ließ Isopren lange Zeit im Dunkeln stehen, um die Polymerisation zu erreichen.

Die exakte Ermittlung der Konstitution des Kautschuks machte nun zunächst die des Isoprens notwendig als des Grundkohlenwasserstoffs des Kautschuks. Die Annahmen Tildens u. a. m. fanden ihre experimentelle Stütze durch die später durchgeführten Synthesen des Isoprens durch Kondakow[3], Ipatiew[4] und Euler[5].

Es galt für den Kautschuk, das Polymere des Isoprens, aufklärende Methoden zu finden, deren Ergebnisse Rückschlüsse auf die Größe des Moleküls, seine Konstitution u. a. m. zuließen. In dieser Richtung verliefen zunächst die wichtigen Arbeiten über Additions-Reaktionen an die Doppelbindungen des Kautschuk-Kohlenwasserstoffs. C. O. Weber[6] lagerte Halogenwasserstoff an. Weiter erhielt er Verbindungen des Kautschuks mit den Stickstoffoxyden von der Form $(C_5H_8NO_2)_x$[7]. C. D. Harries[8] kam bei der Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure zu den bekannten Kautschuk-Nitrositen der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N_3O_7$. Molekulargewichts-Bestimmungen in siedendem Aceton deuteten auf die dimolekulare Form, der vier Isoprene zugrunde lagen.

Eine weitere Gruppe grundlegender Arbeiten befaßte sich in der Folgezeit mit der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Kautschuk, insbesondere mit der Hydrierung. Nach den ersten Versuchen von C. D. Harries und F. Evers[9] mit Zinkstaub

---

[1] Ann. **238**, 88 (1887).

[2] Trans. Chem. Soc. **97**, 1085 (1910).

[3] Journ. Russ. Chem. Soc. **20**, 706 (1888); **21**, 39 (1889).

[4] J. prakt. Chem. **55**, 4 (1897).

[5] Ber. **30**, 1989 (1897).

[6] Ber. **33**, 779 (1900).

[7] Ber. **35**, 1947 (1902); Gummi-Ztg. **17**, 207 (1902).

[8] Ber. **35**, 3256 und 4429 (1902); **36**, 1937 (1903); **34**, 2991 (1901).

[9] Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern I, 2, 87 (1921); C. 1921, III, 1358.

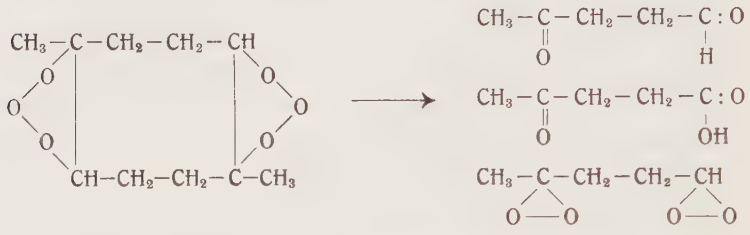
erstrebten gleichzeitig R. Pummerer und P. A. Burkard[1] wie H. Staudinger und J. Fritschi[2] den Kautschuk katalytisch zu hydrieren. Diese gelangten durch Erhitzen von geschmolzenem Kautschuk (auf 270°), der mit Platinmohr vermischt war, unter 100 Atm. Druck zu einem Hydrokautschuk $(C_5H_{10})_x$. Jene führten die Hydrierung unter gelinderen Bedingungen durch mit 0,2 bis 0,6%igen Kautschuk-Lösungen und Platinmohr bei 70—80° und gewöhnlichem Druck, um zu einem Produkt $(C_5H_{10})_x$ zu kommen, einem Primärprodukt der Kautschuk-Hydrierung. R. Pummerer und A. Koch[3] erhielten Hydrokautschuk bei 0,5 Atm. Überdruck und gewöhnlicher Temperatur, H. Nielsen[4] arbeitete teils unter ähnlichen Verhältnissen, teils mit Wasserstoff-Drucken von 70—80 Atm.

Weitere umfangreiche, grundlegende Arbeiten verdanken wir C. D. Harries[5] und seinen Schülern: Über den oxydativen Abbau des Kautschuks durch Ozon. Beim Einleiten eines etwa 6%igen Ozon-Stromes in Kautschuk-Aufquellungen in Chloroform oder Essigester entstehen Ozonide, die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum als sirupöse Masse gewonnen werden. Ihre Reinigung erfolgt durch Aufnehmen in Essigester und Fällen durch niedrig siedenden Petroläther. Die Zusammensetzung des Ozonids $(C_5H_8O_3)_x$ lieferte einen Beweis für das Vorhandensein einer Doppelbindung auf eine $C_5H_8$-Gruppe[6]. Beim Erhitzen der Ozonide mit Wasser erfolgt eine weitgehende Spaltung. C. D. Harries[7] fand als Spaltprodukte lediglich Lävulinsäure, Lävulinaldehyd und das sogenannte Lävulinaldehyd-Diperoxyd. Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse formulierte Harries den Kautschuk als einen zyklischen Kohlenwasserstoff vom Cyclo-octadien-Typus, wobei er den

---

[1] Ber. **55**, 3458 (1922).
[2] Helv. V, 785 (1922).
[3] Ann. **438**, 294 (1924).
[4] H. Nielsen, Inaugural-Dissertation Erlangen, 1926.
[5] Ber. **37**, 2708 (1904); **38**, 1195 und 3985 (1905).
[6] Ber. **37**, 2708 (1904).
[7] Ber. **38**, 1195 (1905).

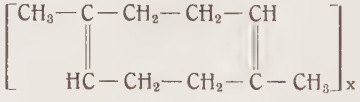
Grad der Polymerisation noch offen ließ. Das Ozonid und seine Spaltstücke erklärt er wie folgt:



Das Ozonid gibt also bei der Spaltung Lävulinaldehyd, aus dem erst sekundär Lävulinsäure entsteht, sowie das erwähnte Lävulinaldehyd-Diperoxyd.

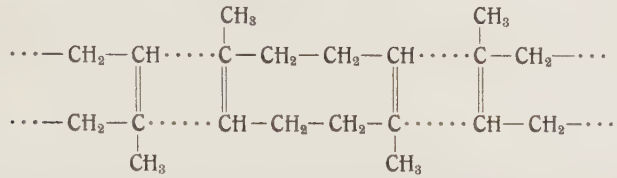
Später bekam Harries[1] sogenannte Dioxozonide $(C_5H_8O_4)_x$, deren Entstehung er dem im Roh-Ozon vorhandenen Oxozon zuschrieb. Dieses sollte durch Waschen des Ozon-Sauerstoff-Gemisches mit 5%iger Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure zerstört werden, um in Zukunft einheitliche Ozonide zu erhalten. E. H. Riesenfeld und E. M. Schwab[2] widerlegen in einer neueren Untersuchung die Bildung und Existenzfähigkeit des Oxozons. Die Oxozonide entstehen also durch Einwirkung von überschüssigem Ozon auf die Ozonide und scheinen im konzentrierten Ozon-Strom sofort zu entstehen.

Die Möglichkeit der Annahme eines Acht-Ringes wurde durch die Darstellung des Cyclo-octadien-1,5 von R. Willstätter und H. Veraguth[3] bewiesen, das dem Cyclo-pentadien[4] sehr ähnlich ist und auch zur Polymerisation neigt. Die erste Kautschuk-Formel:



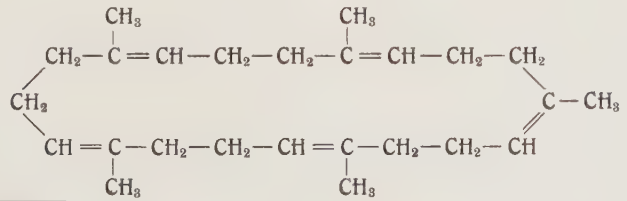
[1] Ber. **45**, 943 (1912); Ann. **395**, 233 (1912) (Harries und Hagedorn).
[2] Ber. **55**, 2088 (1922).
[3] Ber. **38**, 1975 (1905); **40**, 957 (1907).
[4] Ber. **59**, 3019 (1926).

modifizierte Harries bald dahingehend, daß er die Thieleschen Partialvalenzen zu Hilfe nahm:



Die Acht-Ringformel wurde schließlich von Harries endgültig aufgegeben, als er bei einer Untersuchung Spaltstücke isolierte, die eine Kohlenstoffkette von mehr als acht Kohlenstoff-Atomen aufwiesen[1]. Er stellte aus dem Para-Kautschuk das Hydrochlorid her und spaltete durch Erhitzen mit Pyridin Chlorwasserstoff ab, wobei er zum sogenannten α-Isokautschuk kam[2]. Bei der Spaltung der Ozonide dieses regenerierten Kautschuks traten neben dem bereits gefundenen Lävulinaldehyd drei höhere aliphatische Polyketone auf: Heptandion (Diacetylpropan), Undekatrion und Pentadekatetron. Unter den auftretenden Säuren stellte er neben der bekannten Lävulinsäure in vereinzelten Fällen sehr wenig Bernsteinsäure, Hydrochelidonsäure und Essigsäure (aus dem Essigester als Quellungsmittel für den α-Isokautschuk) fest. Schließlich ergaben sich noch beachtliche Mengen harziger Produkte, die nicht weiter definiert werden konnten.

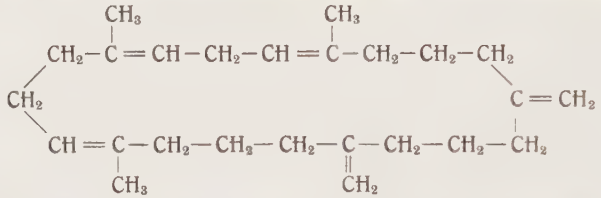
Auf Grund des Auftretens von Spaltstücken bis zu 15 Kohlenstoffatomen in offener Kette änderte Harries seine Auffassung und kam zu einer zweiten Konstitutionsformel des Kautschuks, in der ein Ring von 20 Kohlenstoffatomen aus fünf Isoprenen zusammengesetzt vorliegt:



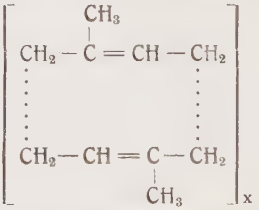
[1] Ber. **47**, 784 (1914); Ann. **406**, 173 (1914); C. 1914, II, 1239.

[2] Ber. **46**, 733 (1913); C. 1913, I, 1422; Fonrobert, Inaugural-Dissertation Kiel, 1913.

Es ist sehr wohl denkbar, daß bei der Addition des Chlorwasserstoffs an den Para-Kautschuk und der folgenden Wiederabspaltung vom Hydrochlorid eine Verschiebung von Doppelbindungen stattgefunden hat, d. h.: daß möglicherweise Doppelbindungen im Ringmolekül zu semizyklischen in der Seitenkette geworden sind. So läßt sich demzufolge das Auftreten höherer Kohlenstoffketten bei der Ozonidspaltung erklären:



Die Spaltung würde ergeben: ein Molekül Lävulinaldehyd bzw. -Säure, ein Molekül Pentadekatetron und ein Molekül Malondialdehyd bzw. -Säure oder -Halbaldehyd, der als sehr unbeständig in Kohlensäure und Acetaldehyd weiter zerfällt[1]. Bei einer anderen Anordnung der Doppelbindungen im Ring und an den Seitenketten erscheint das Auftreten von Undekatrion und Hydrochelidonsäure durchaus verständlich. Harries drückte bald die Formulierung etwas vorsichtiger aus, in der die Zahl der zum Ring vereinigten Isoprene noch offen blieb:



Statt der punktierten Linien sind einige weitere Isoprene zu denken.

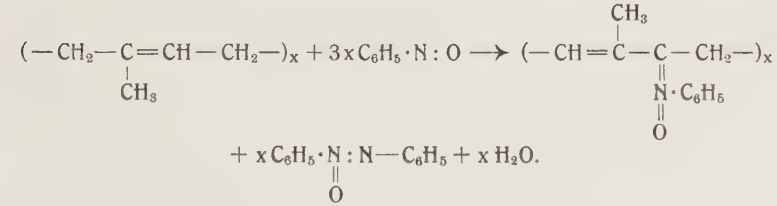
R. Pummerer und P. A. Burkard[2] untersuchten in einer viel späteren Arbeit das Verhalten von Kautschuk gegenüber Sauerstoff und insbesondere Benzopersäure. Sie kamen zu einem Kautschuk-Oxyd von der Zusammensetzung $(C_5H_8O)_x$.

[1] Wohl und Emmrich, Ber. **33**, 2760 (1900).

[2] Ber. **55**, 3458 (1922).

Das Endergebnis der Hydrierungen, der Oxydation mit Benzopersäure und der Einwirkung von Ozon hat bisher immer nur das Vorhandensein einer Doppelbindung pro $(C_5H_8)$-Gruppe im Molekül des Kautschuks bewiesen. Keine Doppelbindungs-Reaktion sagt etwas aus über die Größe von x im Molekül $(C_5H_8)_x$.

Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen über die Einwirkung aromatischer Nitroso-Verbindungen auf Kautschuk. G. Bruni und E. Geiger[1] stellten bereits fest, daß ein Isopren mit einem Molekül der Nitroso-Verbindung im Kautschuk zusammentritt unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff, die ihrerseits ein weiteres Molekül Nitrosobenzol zu Phenyl-hydroxylamin reduzieren, das mit einem dritten Molekül Azoxybenzol bildet. Das gewonnene Nitron eines Iso-Kautschuks wird folgendermaßen formuliert:



Die Verbindung addiert ein Mol Brom pro $(C_5H_8)$-Gruppe, der Nitrosobenzol-Rest kann durch Phenylhydrazin ersetzt werden.

R. Pummerer und W. Gündel[2] gelang es, im Verlaufe weiterer Untersuchungen über das Kautschuk-Nitron wertvolle Ergebnisse über die Molekülgröße der Verbindung zu erhalten, die Rückschlüsse auf die Größe des Kautschukmoleküls zulassen.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen des in der Kälte in konzentrierter Benzol-Lösung unter Kohlensäure oder Stickstoff dargestellten Produktes ergaben in Benzol und

---

[1] Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6) V, 823 (1927); C. 1928, I, 52 Z. Kautschuk 1927, 350.

[2] Ber. **61**, 1591 (1928); W. Gündel, Sonderabdruck aus den Sitzungsberichten der Phys.-Med. Sozietät zu Erlangen **60**, 225—288 (1928).

Nitrobenzol Depressionen, die auf ein Molekulargewicht von 1200—1400 deuten. Für ein Kautschuk-Molekül von acht Isoprenen, die mit acht Molekülen Nitrosobenzol zusammengetreten sind, errechnet sich der Wert 1384.

Dieses Versuchsergebnis bestätigt in sehr erwünschter Weise direkte Molekulargewichts-Bestimmungen des Kautschuks, die von R. Pummerer, H. Nielsen und W. Gündel[1] in Campher, Benzylidencampher und Menthol vorgenommen wurden und je nach dem Verdünnungsgrad Werte von 550—2000 ergaben.

[1] Ber. **60**, 2167 (1927); W. Gündel, Sonderabdruck aus den Sitzungsberichten der Phys.-Med. Sozietät zu Erlangen **60**, 225—288 (1928).

## Theoretischer Teil.

Neben den Molekulargewichts-Bestimmungen von Kautschuk bzw. von Kautschuk-Derivaten wie das Iso-Kautschuk-Nitron ist von ausschlaggebender Bedeutung das Erfassen von Endgliedern des Kautschuk-Moleküls beim Ozon-Abbau, wenn eine Kette oder auch ein Ring mit Seitenketten vorliegt. Die quantitative Ermittlung solcher Endglieder kann wertvolle Rückschlüsse auf die Größe und Konstitution des Kautschuk-Moleküls zeitigen.

Wenn bei einer Molekül-Größe von 500—2000 eine offene Kette vorliegt, muß Aceton oder Methylglyoxal, aus den Endgliedern stammend, auftreten. Die Ergebnisse von Harries und E. Fonrobert[1] zeigen, wie früher schon erwähnt, daß bei der Ozonidspaltung lediglich Lävulinaldehyd, Lävulinsäure und Lävulinaldehyd-diperoxyd faßbar sind. In keinem Falle kamen andere Spaltstücke vor.

Bei der Annahme eines aus Isopren-Resten bestehenden Ringsystems ist auf dem Wege des Ozon-Abbaus nicht nachweisbar, ob ein verhältnismäßig kleines Molekulargewicht vorliegt. Wenn man bei den Harries'schen Untersuchungen über den Ozon-Abbau des Para-Kautschuks wie des Kongo-Kautschuks die Stoffbilanz der erhaltenen Spaltprodukte zieht, zeigt es sich, daß immer noch mindestens 20 %, in einzelnen Fällen sogar 30 — 35 %, offen bleiben. Bei dem Abbau von natürlichen Roh-Kautschuk-Arten erhielt Harries beispielsweise folgende Zahlen[2]:

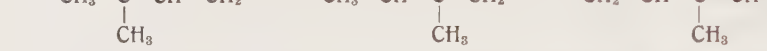
[1] Ber. **49**, 1397 (1916).

[2] Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschuk-Arten, S. 60, 62, 116.

| | |
|---|---|
| Lävulinaldehyd (als Phenyl-methyl-dihydropyridazin gefaßt) . . | 1,24 % |
| Lävulinaldehyd — Roh-Ausbeute . . . . . | 31,70 % |
| Lävulinsäure . . . . . | 44,10 % |
| Ameisensäure . . . . . | 0,56 % |
| Bernsteinsäure . . . . . | 0,17 % |
| | 77,77 %. |
| Ozonisierungs-Rückstand . . . . . | 9,10 %. |

Sämtliche Prozent-Werte sind auf das Kohlenstoff-Skelett bezogen errechnet.

Bei einer kettenförmigen Anordnung des Kautschuk-Moleküls zu acht Isoprenen würden die zu fassenden Endglieder Aceton bzw. Methylglyoxal je 7,5 %, auf das Kohlenstoff-Skelett berechnet, betragen:



Niemals ist Harries bei seinen Abbau-Versuchen auf Methylglyoxal, Aceton oder Essigsäure gestoßen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, erstmalig den oxydativen Abbau mit Ozon nach einigen erst orientierenden Studien an Crêpe-Kautschuk und dialysiertem Rohlatex mit Smoked Sheet durchzuführen und auf Sol-Kautschuke aus Smoked Sheet und alkali-gereinigtem Latex zu übertragen. Eine weitgehend mögliche quantitative Erfassung der Spaltprodukte wird angestrebt. Diese ist unerläßlich, da Harries' Ausbeuten an definierten Produkten nur 65 — 77 % des Kohlenstoff-Skeletts durchschnittlich betragen. Um den Anschluß an die Versuche von Harries zu gewinnen, wurde das Ozonid zunächst noch mit Wasserdampf gespalten, obwohl diese Methode bekanntlich Nebenreaktionen ermöglicht. Es hat sich bei Smoked Sheet und Sol-Kautschuk gezeigt, daß bei dem Abbau namhafte Mengen von Essigsäure und Ameisensäure auftreten. An leichtflüchtigen Aldehyden konnte bei ungereinigtem Smoked Sheet Acetaldehyd, an niederen Ketonen in fast allen Fällen Aceton in ganz geringen Mengen nachgewiesen werden.

Die Ozonisierungsergebnisse sollen an Hand der folgenden Tabelle erläutert werden.

Stoff-Bilanz über die Spaltstücke bei dem Ozon-Abbau von Smoked Sheet bzw. Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet.

Es wurden erhalten (stets auf das Kohlenstoff-Skelett bezogen):

| | Smoked Sheet | | Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet | |
|---|---|---|---|---|
| Acetaldehyd | | 0,06 % | | nicht bestimmt |
| Aceton | | 0,009 % | | in Spuren |
| Kohlensäure | | nicht bestimmt | | 1,61 % |
| Lävulinaldehyd-peroxyd | | 6,67 % | | 9,55 % |
| Lävulinaldehyd | | — | | 8,58 % |
| Essigsäure a) | 6,88 % | | 9,50 % | |
| b) | — | | — | |
| c) | 1,97 % | 8,85 % | 4,26 % | 13,76 % |
| Ameisensäure | | 0,83 % | | 2,20 % |
| Lävulinsäure | | 62,55 % | | 59,80 % |

Meine Versuche über die Ozonisierung und den Abbau von Smoked Sheet und Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet zeigen folgendes:

1. Bei der Spaltung der Ozonide durch Wasser treten keine Harze mehr auf. Bei den Harries'schen Untersuchungen am Roh-Kautschuk ergaben sich stets beträchtliche Mengen harziger Rückstände, wie sie in vorliegender Arbeit auch bei Crêpe-Kautschuk und dialysiertem Roh-Latex zu verzeichnen sind. Smoked Sheet und Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet verhielten sich wesentlich günstiger.

2. Als weiterer Fortschritt kann die beachtliche Steigerung der Ausbeuten an den einzelnen Stoffen gebucht werden, die

bei Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet unter gewissen Voraussetzungen (siehe 3c und 4c) 95 % erreicht.

3. Unter den gewonnenen Spaltprodukten sind einige Stoffe erhalten worden, die bei früheren Abbauversuchen nie oder nur in ganz geringer Menge auftraten.

a) An flüchtigen Ketonen wird Aceton in kleinem Umfange festgestellt und beim Abbau von Smoked Sheet quantitativ als Indigo erfaßt (0,009 %). Acetonsuperoxyd, das sich schon bei der Spaltung unter Rückfluß hätte zeigen müssen, konnte nirgends gefunden werden. Daß es in Spuren vorhanden war, wird dadurch wahrscheinlich, daß eine zu untersuchende Probe des Wasserdampfdestillats, die mit Schwefelsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 125° erhitzt wurde, bei der folgenden Prüfung offenbar mehr Aceton erkennen ließ als vorher.

b) An sehr leicht flüchtigen Aldehyden konnte bei der Spaltung vom Ozonid des ungereinigten Smoked Sheet Acetaldehyd ermittelt werden, der als para-Nitro-phenylhydrazon[1] isoliert wurde (0,06 %).

c) Lävulinaldehyd wurde bei Smoked Sheet qualitativ nachgewiesen durch die Knorrsche Pyrrol-Probe, die quantitative Erfassung als Phenyl-methyl-dihydro-pyridazin gelang nicht. Zwar trat immer mit dem Reagens eine reichliche, ölige Fällung ein, sie war aber trotz Anwendung von Salzsäure nicht kristallinisch zu bekommen. Bei Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet wurde der Lävulinaldehyd durch die Kupfer-Zahl mit Fehlingscher Lösung bestimmt (8,58 %). Bei allen Versuchen lagen die erhaltenen Aldehyd-Werte viel tiefer, die Lävulinsäure-Werte viel höher als bei Harries.

4. Unter den wasserdampf-flüchtigen Säuren treten namhafte Mengen Essigsäure an verschiedenen Stellen auf.

---

[1] Kurt Oppenheim, Zur Kenntnis der aliphatischen Aldehyde, Inaugural-Dissertation Kiel, 1911.

a) In den Wasserdampf-Destillaten von der Spaltung wurden die übergegangenen Säuren alkalimetrisch bestimmt und die Trennung der Essigsäure von etwa vorhandener Ameisensäure vorgenommen, teils nach der Quecksilberoxyd-Methode (bei Smoked Sheet), teils nach der Kohlenoxyd-Methode[1] (bei Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet):

Die Behandlung der neutralisierten flüchtigen Säuren mit Quecksilberoxyd und die folgende Destillation in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure lieferte die Essigsäure a) der Tabelle Seite 19. Aus der Differenz der alkalimetrischen Bestimmungen ergab sich die Ameisensäure zu 0,83 % bei Smoked Sheet. Bei Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet wurde ein Teil der neutralisierten flüchtigen Säuren eingedampft, die wasserfreien Alkali-Salze quantitativ ermittelt, einige Proben davon mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt und das gebildete Kohlenoxyd volumetrisch bestimmt. Die Berechnung daraus ergab im Mittel 2,20 %.

b) Das vom Sol-Kautschuk-Ozonid abdestillierte Lösungsmittel wurde untersucht und festgestellt, daß darin organische Säure enthalten war. Salzsäure, deren Bildung durch Zersetzung des Chloroforms möglich wäre, lag nicht vor. Es handelt sich entweder um Essigsäure (dann wären es ca. 2 % vom Kohlenstoff-Skelett) oder um Ameisensäure (ca. 1 %).

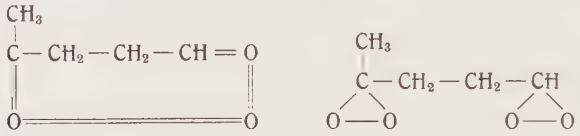
c) Im wäßrigen Lävulinsäure-Rückstand wurde ein weiterer Betrag an Essigsäure ermittelt, der von der Lävulinsäure durch Vakuum-Destillation getrennt wurde (4,26 %).

5. An nichtflüchtigen Säuren wurde ungleich mehr Lävulinsäure gefunden als frühere Untersuchungen von Harries am Roh-Kautschuk ergaben. Bei der Destillation der Lävulinsäure hat sich gezeigt, daß am Schluß ziemliche Zersetzungen eintreten, woraus vielleicht auf noch höhere Spaltstücke geschlossen werden könnte. Die dritte Fraktion enthielt neben Lävulinsäure Bernsteinsäure bzw. Bernsteinsäure-Anhydrid.

---

[1] M. Wegner, Z. anal. Chem. **42**, 427 (1903).

6. Unter den Spaltprodukten trat, wie gelegentlich bei Abbau-Versuchen von Harries, das Lävulinaldehyd-peroxyd auf, aber in größeren Mengen bereits in der Ozonid-Lösung gegen Ende der Ozonisierung sowie in der erkaltenden Spaltungs-Lösung nach der Spaltung. Die früher von Harries mitgeteilten Analysen konnten zwar bestätigt werden, aber die alte Formulierung als Peroxyd des Lävulinaldehyds[1]

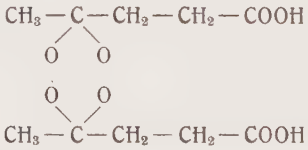


scheint nicht mehr haltbar zu sein.

Die ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Alkohol ergab das doppelte Molekulargewicht (berechnet: 264, gefunden: 272).

Die Titration mit n/10-Natronlauge lieferte das Äquivalentgewicht von 132.

Diese Ergebnisse machen die Annahme einer zweibasischen Säure sehr wahrscheinlich, in der Sauerstoff-Brücken vorliegen (siehe Anmerkung)[2]:



Die Reduktion des Peroxyds mit Titan-trichlorid[3] in verschiedenen Solventien läßt auf zwei Atome aktiven Sauerstoff schließen. Es soll nicht bestritten werden, daß möglicherweise geringe aldehydische Bestandteile dem Roh-Produkt noch beigemengt sind. Das mit Natronlauge / Schwefelsäure umgefällte

---

[1] Harries, Untersuchungen, S. 58.

[2] Anmerkung: Es ist noch nicht ausgeschlossen, daß ein Abbau-Produkt von einer höheren Kohlenstoff-Kette hier vorliegt.

[3] E. Knecht und E. Hibbert, Ber. **36**, 166 und 1549 (1903); **38**, 3318 (1905); **40**, 3819 (1907).

Produkt wurde wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert und dürfte chemisch rein sein.

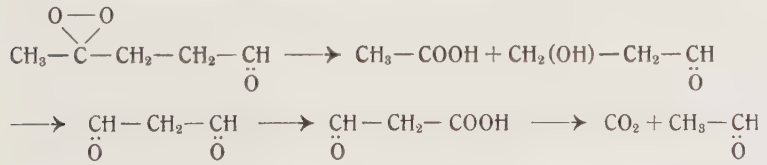
Es erhebt sich nun die Frage bezüglich der zu suchenden Endglieder der Kautschuk-Kohlenwasserstoff-Kette: Woher stammt die Essigsäure?

Ein Teil kann ohne Bedenken primär von einem Endglied herrühren, es könnte sich dann bei offener Kette aber bei $[C_5H_8]_8$ nur um 5 % Essigsäure handeln. Bei Sol-Kautschuk aus Smoked-Sheet konnten aber insgesamt 13,76 % festgestellt werden. Dies mag vielleicht die Annahme rechtfertigen, daß ein wesentlicher Teil der Essigsäure seine Entstehung der sekundären Umsetzung eines primären Spaltproduktes verdankt. Es ist hierbei an Methyl-glyoxal zu denken, dessen Peroxyd[1] in Wasser unbeständig ist und in Essigsäure und Ameisensäure zerfällt. Auch wäre es nicht unmöglich, daß Lävulinsäure-peroxyd unter Essigsäure- bzw. Ameisensäure-Bildung zerfällt unter Sauerstoffverschiebung[2]. Hierüber können erst weitere Versuche mit reduktiver Spaltung

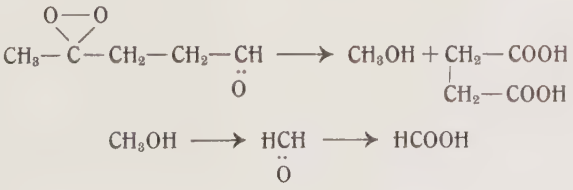
---

[1] Fonrobert, Das Ozon, S. 146; Harries und Türk, Ann. **374**, 338 (1910).

[2] Anmerkung: So könnten in einem Falle Essigsäure und Malonhalbaldehyd entstehen, der weiter in Kohlensäure und Acetaldehyd zerfällt:



Bei einer anderen Art der Sauerstoff-Verschiebung wäre das Auftreten von Ameisensäure und Bernsteinsäure leicht zu erklären:



des Kautschuk-Ozonids und Versuche an einfachen Modellen Aufschluß geben.

Nach dem heutigen Stand der Ergebnisse kann nicht mehr gesagt werden, daß keine Endglieder im Kautschuk-Molekül nachzuweisen sind. Allerdings bleibt noch offen, um welche Endglieder es sich handelt. Die Gruppe $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C$ kommt jedenfalls nur in minimaler Menge vor.

Legt man die bei Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet gefundenen Mengen an Spaltprodukten, auf Kohlenstoff-Skelett bezogen, zugrunde und berechnet sie auf ein Kautschuk-Molekül $(C_5H_8)_8$, so erhält man folgendes Zerfallsschema:

$C_{30}$ = sechs Lävulinsäure-Reste
$C_6$ = drei Essigsäure-Reste
$C_1$ = ein Ameisensäure-Rest
$C_1$ = ein Kohlensäure-Rest
$C_2$ = Verluste (dem Nachweis noch entzogen).

## Praktischer Teil.

(Beschreibung der Versuche.)

### I. Ozonisierung von Crêpe-Kautschuk.

#### A. Gewinnung und Umfällung des Ozonids.

Drei Proben Crêpe-Kautschuk zu je 10 g werden in je 120 ccm Chloroform angesetzt und zur Aufquellung stehen gelassen. Das benutzte Chloroform ist vorher mit Chlorcalcium behandelt und rektifiziert. Vor- und Nachlauf werden verworfen. Nach etwa achttägigem Stehen der Aufquellung wird die Kautschukprobe ozonisiert. Mit fortschreitender Dauer der Ozonisierung nimmt die Viskosität zusehends ab. Der verwendete Sauerstoff wird durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche und durch zwei Trockentürme, die Chlorcalcium bzw. Phosphorpentoxyd enthalten, in den Ozon-Apparat eingeleitet. Das Ozonisierungsgefäß ist dauernd unter Eiskühlung gehalten.

Der Endpunkt der Ozonisierung ist erreicht, wenn ein Tropfen Brom in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff nicht mehr entfärbt wird. Nach etwa 42 Stunden ist dies bei Crêpe-Kautschuk der Fall.

Das Chloroform wird von der Ozonid-Lösung unter 12 mm Druck bei höchstens $20^0$ abgedampft, die Vorlage dauernd durch Kältemischung auf $-20^0$ gehalten, um die Tension des Chloroforms weitgehend zu erniedrigen.

Der weißliche, sirupöse Rückstand wird im doppelten Volumen Essigester aufgenommen und durch einen weitporigen Glasfiltertiegel filtriert zur Trennung von ganz geringen unlöslichen

Beimengungen. Zur Umfällung dient Gasolin bzw. niedrig siedender Petrol-Äther (K.P. 35—40°), der vorher an der Kolonne rektifiziert wird.

Die drei vereinigten Proben werden durch zweimaliges Lösen in Essigester und Zusetzen der zwanzigfachen Menge Petrol-Äther umgefällt und daraus 12 g Crêpe-Kautschuk-Ozonid erhalten. Ein beachtlicher Anteil bleibt im Petrol-Äther gelöst und scheidet sich u. U. erst nach wochenlangem Stehen nur sehr unvollständig als gelbliches Öl ab, während der Petrol-Äther noch sehr stark getrübt ist.

### B. Spaltung des Crêpe-Kautschuk-Ozonids.

12 g umgefälltes Crêpe-Kautschuk-Ozonid werden mit 100 ccm Wasser versetzt und in einem 500 ccm-Schliffkolben mit eingeschliffenem Rückfluß-Kühler im Paraffinöl-Bad auf 120—125° Heizbad-Temperatur solange erhitzt, bis die Spaltung beendet ist. Nach dem Erkalten der Spaltungs-Lösung wird von etwa unzersetzten bzw. harzigen Bestandteilen abfiltriert. Der verbleibende feste Rückstand ist von harziger, kolophoniumähnlicher Beschaffenheit.

### C. Prüfung der Spaltungs-Lösung auf leicht flüchtige Anteile.

Zur Feststellung, ob etwa Aceton unter den auftretenden Spaltprodukten sich befindet, wird die Spaltungs-Lösung auf dem Wasserbad kurz erhitzt am absteigenden Kühler, wobei nichts übergeht. Auf dem Paraffinöl-Bad weiter erwärmt gehen bei 103° Heiz-Temperatur die ersten Anteile über. Es werden drei Proben bei 103°, 105° und 107° gesondert aufgefangen.

Die qualitative Untersuchung auf Aceton ergibt folgendes:

1. Legalsche[1] Probe: Mit alkalischer Nitroprussidnatrium-Lösung und überschüssiger Essigsäure gibt Probe I

[1] Ann. **267**, 372 (1892); C. 1905, II, 1117; Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1883, S. 1648.

(103°) eine schwache Farb-Reaktion, II und III fallen negativ aus.

2. von Baeyersche Probe[1]: Mit alkalischer o-Nitro-benzaldehyd-Lösung zeigt Probe I (103°) eine Reaktion. Es tritt zunächst ein Farbumschlag von gelb über grün nach blaugrün auf, nach längerem Stehen hat sich Indigo abgeschieden, der sich in Chloroform mit dunkel-blaugrüner Farbe löst. Probe II zeigt eine ganz schwache Farbreaktion, Probe III verläuft negativ.

Die weitere Aufarbeitung der Spaltungs-Lösung wird abgebrochen in Anbetracht der beachtlichen Mengen harziger, undefinierbarer Rückstände, die sich bei der Spaltung ergeben haben.

### D. Spaltung von Crêpe-Kautschuk-Ozonid unter Zusatz von Kreide.

Zwei weitere Proben von je 10 g Crêpe-Kautschuk werden in je 165 ccm Chloroform angesetzt und nach 12 Tagen Quellung der Ozonisierung unterworfen. Im Verlauf von etwa 42 Stunden ist diese beendet. Das Lösungsmittel wird wie früher bei 12 mm Druck und höchstens 20° abdestilliert.

Die erhaltenen Ozonide der beiden miteinander vereinigten Proben werden mit 200 ccm Wasser unter Zugabe von frisch geschlämmtem Calciumcarbonat versetzt und im Schliffkolben am Rückflußkühler gespalten bei 120—125° Heizbad-Temperatur. Nach längerem Erhitzen sind etwa 14 g Ozonid gespalten und ganz beträchtliche Anteile von harziger Beschaffenheit als Rückstand vorhanden.

Die filtrierte Spaltungs-Lösung wird zur Prüfung auf Aceton wie früher auf 105—110° erhitzt und die ersten übergehenden Anteile untersucht. Die Legalsche wie die von Baeyersche Probe verlaufen negativ.

Von der weiteren Verarbeitung der Spaltprodukte wird abgesehen in Anbetracht der bedeutenden Mengen unzersetzter bzw. verharzter Produkte.

---

[1] Z. anal. Chem. **24**, 149.

## II. Ozonisierung von dialysiertem Latex (ätherlösliche Fraktion 2).

### A. Gewinnung des Ozonids.

Zwei Proben von je 5 g durch Dialyse von löslichen Begleitstoffen befreitem Latex[1] werden in je 125 ccm Chloroform angesetzt und der Quellung überlassen. Nach je 58 Stunden ist die Ozonisierung einer Probe beendet. Die vereinigten Ozonid-Lösungen werden wie früher bei 12 mm Druck und höchstens 20° vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Rückstand wird noch 24 Stunden an die Hochvakuum-Ölpumpe angeschlossen, um die letzten Reste Chloroform zu entfernen.

### B. Spaltung des Ozonids aus dialysiertem Latex.

16 g Ozonide werden wie früher im Schliffkolben am Rückfluß-Kühler mit 150 ccm Wasser versetzt und auf 120—125° Heizbad-Temperatur gebracht. Die Spaltungs-Lösung wird wieder von den abgeschiedenen harzigen Produkten, die etwa 6 g betragen, getrennt.

### C. Prüfung auf leicht flüchtige Spaltprodukte.

Ein kleiner Teil der Spaltungs-Lösung wird bei 105° abdestilliert zur Prüfung auf Aceton. Die von Baeyersche Probe fällt positiv aus. Wie bei Versuch I (Crêpe-Kautschuk) tritt mit alkalischer o-Nitrobenzaldehyd-Lösung ein plötzlicher Farbumschlag ein, der von gelb über grün in dunkel-blaugrün wechselt, bis sich nach längerem Stehen Indigo abgeschieden hat.

## III. Ozonisierung von Smoked Sheet.

### A. Gewinnung des Ozonids.

20 g Smoked Sheet werden in 500 ccm Chloroform angesetzt und der Quellung überlassen. Nach etwa zehntägigem Stehen

[1] Ber. **61**, 1583 (1928): R. Pummerer, A. Andriessen und W. Guendel, Über Reinigung und Fraktionierung von Kautschuk.

wird die Probe ozonisiert. Im Verlauf von 29 Stunden ist die Ozonisierung vollständig erreicht. Diese geht bei Smoked Sheet wesentlich schneller als bei Crêpe-Kautschuk und bei dialysiertem Latex. Bereits nach 8 Stunden ist die Lösung viel weniger viskos als ursprünglich. Zuletzt ist sie ganz dünnflüssig und farblos geworden.

Die Ozonid-Lösung wird wie bisher bei 12 mm Druck und höchstens 20° eingedampft, die letzten Reste Chloroform werden im Hochvakuum abdestilliert. Das erhaltene Ozonid zeigt zähe Konsistenz und ist gelblich-weiß gefärbt.

### B. Spaltung des Ozonids aus Smoked Sheet.

Das gewonnene Ozonid wird mit 300 ccm Wasser versetzt und die Spaltung wie früher im Schliffkolben am Rückfluß-Kühler bei 120—125° Heizbad-Temperatur vorgenommen. Während des langsamen Anheizens setzt bei 75—80° eine merkliche Zersetzungsreaktion ein. In einer gut gekühlten Vorlage hinter dem Rückfluß-Kühler werden übergehende besonders flüchtige Bestandteile festgehalten.

### C. Bestimmung sehr leicht flüchtiger Aldehyde und Ketone.

Die Prüfung auf bereits übergegangene Spaltprodukte ergibt:

1. Mit ammoniakalischer Silber-Lösung: eine positive Reaktion. Nach kurzem Stehen färbt sich die Probe weinrot.

2. Mit salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin wird ein gelber Niederschlag gefällt. Der Schmelzpunkt des gut gereinigten Produktes beträgt 127,5° statt 128° für Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon[1]. 0,0800 g des erhaltenen Körpers entsprechen 0,0197 g Acetaldehyd. Auf das Kohlenstoff-Skelett umgerechnet ergeben sich

0,06 % Acetaldehyd.

[1] Kurt Oppenheim, Zur Kenntnis der aliphatischen Aldehyde, Inaugural-Dissertation Kiel, 1911.

Die erkaltete Spaltungs-Lösung wird filtriert. Als Rückstände verbleiben hierbei 2,3890 g eines gelblich gefärbten, krümeligen Produktes, das vorläufig als Roh-Peroxyd bezeichnet werden möge. Nach zwölfstündigem Stehen über Nacht hat sich aus der filtrierten Spaltungs-Lösung eine weitere Menge von rein weißer Farbe abgeschieden. Sie beträgt 0,2042 g (weißes Peroxyd).

Über weitere Untersuchungen dieses Peroxyds wird später in einem besonderen Kapitel die Rede sein.

Die Spaltungs-Lösung wird nunmehr am Dephlegmator auf 115° Heizbad-Temperatur erhitzt und die ersten übergehenden Anteile auf Aceton wie früher geprüft. Die von Baeyersche Probe fällt positiv aus. Der durch alkalische o-Nitro-benzaldehyd-Lösung gefällte Niederschlag wird in einem gewogenen Glasfiltertiegelchen gesammelt, gut ausgewaschen und getrocknet. Es ergeben sich 11,614 mg Indigo, die 2,57 mg Aceton entsprechen. Auf das Kohlenstoff-Skelett bezogen errechnen sich

0,009 % Aceton.

## D. Bestimmung der flüchtigen Säuren.

Die von leicht flüchtigen Spaltprodukten (Acetaldehyd und Aceton) freie Spaltungs-Lösung wird nunmehr der Destillation unterworfen. Das Destillat reagiert stark sauer und verbraucht zur vollständigen Neutralisation 635,50 ccm n/10-Natronlauge. Es enthält jetzt die Natrium-Salze der Ameisensäure und Essigsäure.

### *Trennung der Ameisensäure von der Essigsäure.*

(Nach der Quecksilberoxyd-Methode.)

0,42 der Gesamtmenge des neutralisierten Destillates der flüchtigen Säuren werden mit 50 g frisch gefälltem, geschlämmtem Quecksilberoxyd und 65 ccm 5n/1-Schwefelsäure im Schliffkolben am Rückfluß-Kühler auf dem Babo-Trichter

10 Stunden lang erhitzt. Von dem vorhandenen Niederschlag wird vorsichtig abgesaugt und dieser gut nachgewaschen. Das Filtrat wird mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis die Essigsäure vollständig übergegangen ist. Für die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren berechnet beträgt der Anteil an Essigsäure (a) 514,25 ccm n/10-Lösung = 6,88 %, demzufolge die Ameisensäure (aus der Differenz der alkalimetrischen Bestimmungen) 121,25 ccm n/10-Lösung = 0,83 % des Kohlenstoff-Skeletts.

### E. Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren.

Die von flüchtigen Säuren durch Destillation befreite Spaltungs-Lösung wird auf 250 ccm aufgefüllt. 5 ccm davon werden abpipettiert und eingedampft, um die nicht flüchtigen Säureanteile zu ermitteln. Es ergeben sich 0,4270 g Rückstand oder 21,3500 g für die Gesamtmenge, die als Roh-Lävulinsäure bezeichnet werden mögen.

0,4270 g dieser Säure werden auf 100 ccm aufgefüllt und 25 ccm davon mit n/10-Natronlauge titriert. Es werden zur Neutralisation verbraucht 9,05 ccm = 0,0362 g Ätznatron. Daraus errechnet sich das Äquivalentgewicht der Säure zu 117,95 (berechnet für Lävulinsäure: 116,06).

Vier Fünftel der Gesamtmenge der Roh-Lävulinsäure-Lösung werden im Vakuum bei 18 mm Druck und 100° Heizbad-Temperatur eingedampft, der verbleibende dickflüssige Rückstand (entsprechend 17,08 g) fraktioniert destilliert, im ersten wäßrigen Destillat die restliche Essigsäure bestimmt:

Nach dem Auffüllen auf 200 ccm werden 5 ccm des Destillates titriert. Es werden verbraucht 2,90 ccm n/10-Natronlauge, entsprechend 116 ccm für die vier Fünftel und 145 ccm für die Gesamtmenge zur Neutralisation der restlichen Essigsäure = 1,97 % des Kohlenstoff-Skeletts.

Die Fraktionierung der Roh-Lävulinsäure ergibt folgendes:

| Druck | Heizbad-Temperatur | Destillations-Temperatur | Destillat | Fraktion |
|---|---|---|---|---|
| 17 mm | 171° | 144° | 2,8210 g | I |
| 17 mm | 174° | 146,5° | 10,5805 g | II |
| 20 mm | 178° | 143° | 0,6860 g | III |
| 20 mm | 212° | 138° | nichts mehr übergehend. | |

Es treten zuletzt beträchtliche Zersetzungsdämpfe auf bei 200° Heizbad-Temperatur.

Die Titration der drei Fraktionen zeigt, daß I und II reine bzw. nahezu einheitliche Lävulinsäure enthalten, III dagegen besteht zum Teil aus Bernsteinsäure bzw. Bernsteinsäureanhydrid. Eine Probe davon gibt mit Ammoniak Zinkstaub erhitzt die Fichtenspan-Reaktion.

In drei Kölbchen werden von den Fraktionen I, II und III bestimmte Einwagen gemacht, zu 25 ccm aufgefüllt und je 5 ccm davon mit n/10-Natronlauge titriert zur Feststellung des Äquivalentgewichtes:

| Fraktion | Einwage | Verbrauch an Natronlauge | abpipettiert | Äquivalentgewicht der Säure |
|---|---|---|---|---|
| I | 0,4155 g | 7,15 ccm n/10 | $^1/_5$ | 116,3 |
| II | 0,4570 g | 8,25 ccm n/10 | $^1/_5$ | 110,8 |
| III | 0,1960 g | 4,70 ccm n/10 | $^1/_5$ | 83,4 |

Eine Probe der Fraktion III wird mit wenig absolutem Alkohol verrieben zur Entfernung färbender Verunreinigungen. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung schmilzt das weiße, kristallisierte Produkt bei 118° (Schmelzpunkt für Bernsteinsäureanhydrid).

## IV. Ozonisierung von Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet.

### A. Gewinnung des Ozonids.

Der benutzte Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet ist folgendermaßen gewonnen worden. Smoked Sheet wird der Aceton-

Extraktion unterworfen zur Beseitigung der Harze. Das erhaltene harzfreie Produkt wird kontinuierlich mit Äther fraktioniert extrahiert zur Trennung des äther-löslichen Sols vom unlöslichen Gel[1].

17,4280 g Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet werden in 385 g Chloroform angesetzt. Nach siebentägigem Stehen wird die Lösung ozonisiert. Im Verlauf von 28 Stunden ist die Ozonisierung vollständig. In den ersten 5 Stunden ist die Lösung schon viel weniger viskos, nach 18 Stunden bereits ganz dünnflüssig und zeigt eine schwache Trübung. Am Ende des ersten Tages haben sich beachtliche Mengen eines weißen, kristallisierten Produktes abgeschieden.

Nach beendeter Ozonisierung wird der abgesetzte Niederschlag durch einen weitporigen Glasfiltertiegel abfiltriert und mit gekühltem Chloroform gut nachgewaschen. Es ergeben sich 2,1676 g Substanz, sogenanntes Lävulinaldehyd-Peroxyd. Es handelt sich hier um das gleiche Produkt, das bei Smoked Sheet früher schon auftrat und hier nur in viel reinerer Form bereits aus der Ozonid-Lösung auskristallisiert. An späterer Stelle soll noch ausführlicher darauf Bezug genommen werden. Das Präparat riecht sehr stark nach Essigsäure, nach längerem Stehen im evakuierten Exsikkator ist der Geruch fast vollständig verschwunden.

Das Filtrat wird wie früher bei 12 mm Druck und höchstens 20° eingedampft. Das erhaltene Ozonid ist von zäher Konsistenz und rein weißer Farbe.

### B. Spaltung des Ozonids von Sol-Kautschuk aus Smoked Sheet.

Das Ozonid wird mit wenig Wasser versetzt und im Gegensatz zu der bisherigen Rückfluß-Methode unter Einleiten von Stickstoff mit Wasserdampf behandelt, um flüchtige Spalt-

[1] R. Pummerer, A. Andrießen und W. Gündel, Über Reinigung und Fraktionierung von Kautschuk, Ber. **61**, 1583 (1928).

produkte gleich überzutreiben. Außerdem ist bei der vorliegenden Ozonid-Spaltung dafür Sorge getragen, daß die auftretende Kohlensäure quantitativ erfaßt wird. Die Anordnung der benutzten Apparatur mag die nebenstehende Skizze veranschaulichen.

Nach der Spaltung ergibt sich eine Zunahme des gewogenen Natronkalk-Rohres um 0,9116 g an absorbierter Kohlensäure. Auf das Kohlenstoff-Skelett bezogen ergeben sich:

1,61 % Kohlensäure.

Aus der erkalteten Rückstands-Lösung haben sich weitere kristallisierende Anteile abgeschieden, die in einem Glasfiltertiegel gesammelt werden. Das Gewicht beträgt 1,0644 g. Die Gesamtmenge an Lävulinaldehyd-peroxyd beläuft sich demnach auf 3,2320 g = 9,55 % (auf Kohlenstoff-Skelett umgerechnet).

### C. Bestimmung der flüchtigen Säuren.

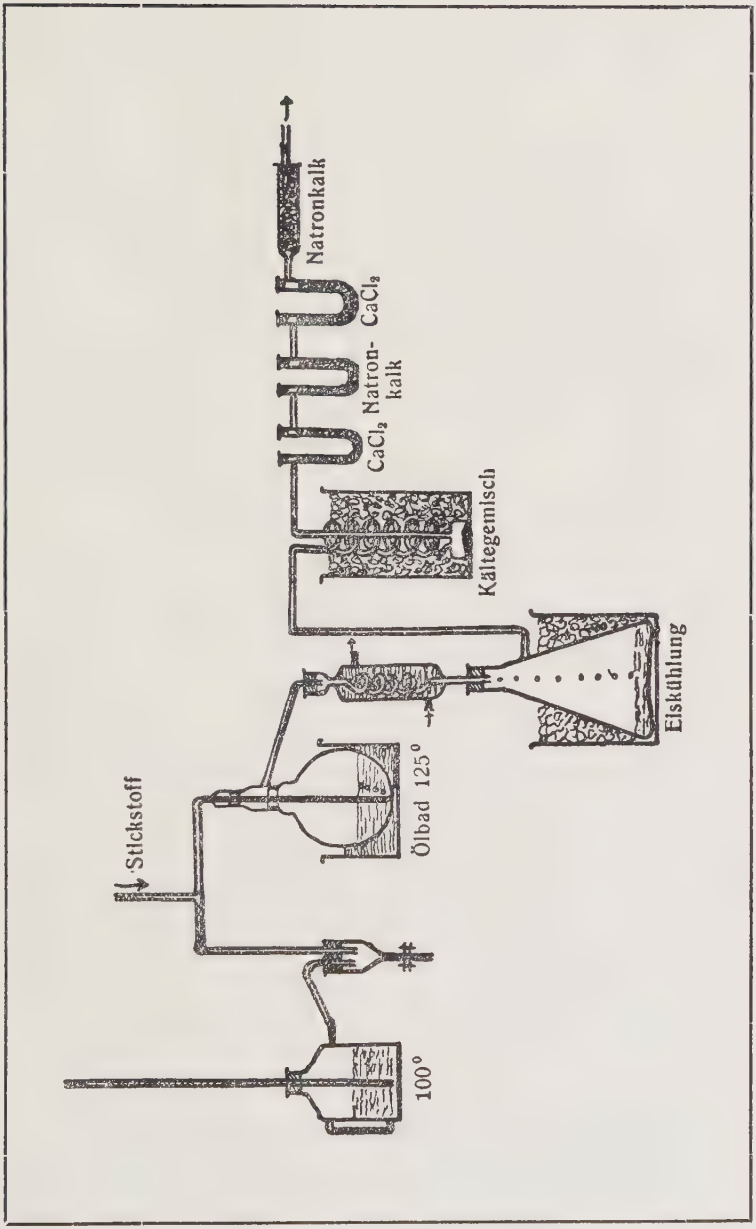
Die Hauptmenge des Wasserdampf-Destillates wird mit n/10-Natronlauge titriert zur Feststellung der übergegangenen Anteile an Essigsäure und Ameisensäure. Für das gesamte Destillat werden 887,50 ccm n/10-Natronlauge bis zur Neutralisation verbraucht.

*Ermittlung der Ameisensäure neben der Essigsäure.*

(Nach der Kohlenoxyd-Methode von M. Wegner[1].)

Zur Bestimmung der Ameisensäure in dem Wasserdampf-Destillat von der Ozonid-Spaltung wird das Gemisch der Alkali-Salze der beiden Säuren mit konzentrierter Schwefelsäure im Kohlensäure-Strom zersetzt und das gebildete Kohlenoxyd volumetrisch im Azotometer über Kalilauge gemessen.

[1] Z. anal. Chem. **42**, 427 (1903). Später im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche von G. Ebermayer ergaben, daß man mit der Quecksilberoxyd-Methode bei der Analyse von Formiat-Acetat-Gemischen zuverlässigere Werte bekommt.


Stickstoff
100°
Ölbad 125°
Kältegemisch
Eiskühlung
CaCl₂ Natron-kalk
CaCl₂
Natronkalk

Von 525 ccm Wasserdampf-Destillat sind 300 ccm neutralisiert und auf 1000 ccm aufgefüllt worden. Davon werden 400 ccm eingedampft und ergeben 1,5865 g Alkali-Salze (wasserfrei) der Essigsäure und Ameisensäure.

1,0045 g Alkalisalz-Gemisch werden gelöst und zu 10 ccm aufgefüllt, davon zwei Proben zu je 2 ccm = 0,2022 g angewandt. Diese werden mit 25—30 ccm konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, das gebildete Kohlenoxyd durch ein weiteres Kölbchen mit 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die auf 180° erhitzt ist, in das Azotometer geleitet.

Es wurden gemessen:

| | Substanz in Gramm | Temperatur t° | Druck b Millimeter | Kubikzentimeter = CO | Milligramm CO | entsprechend Milligramm Ameisensäure |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 0,2022 | 24 | 742,0 | 21,2 | 23,673 | 38,9 |
| II. | 0,2022 | 23 | 742,3 | 19,8 | 22,197 | 36,5 |
| III. | 0,2400 | 24 | 740,0 | 25,4 | 28,287 | 46,5 |

Auf die Gesamtmenge des Destillates bezogen und auf Kohlenstoff-Skelett berechnet ergeben sich im Mittel:

2,20 % Ameisensäure.

Für die Essigsäure-Menge (a) im Wasserdampf-Destillat von der Ozonid-Spaltung findet man nach Abzug der Ameisensäure im Mittel 9,50 %.

Die Prüfung des vom Ozonid abdestillierten Chloroforms ergibt saure Reaktion. Es wird deshalb die gesamte Menge mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung mit n/10-Natronlauge titriert. Es werden verbraucht 133,20 ccm, die auf organische Säure als Spaltprodukt zu setzen sind. Für Essigsäure würde das 2,07 %, für Ameisensäure 0,92 % des Kohlenstoff-Skeletts ausmachen.

### D. Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren.

Die Rückstands-Lösung von der Wasserdampf-Destillation, die noch etwas Essigsäure neben der gesamten Lävulinsäure

enthält, wird auf 250 ccm aufgefüllt und eine Probe davon mit n/10-Natronlauge titriert. 5 ccm der Lösung verbrauchen 36,15 ccm, also 1807,50 ccm n/10-Lauge für die Gesamtmenge.

200 ccm der Lösung werden bei 760 mm Druck destilliert bei etwa 145° Heizbad-Temperatur, um die restliche Essigsäure abzutrennen. Das Destillat wird auf 500 ccm aufgefüllt und 25 ccm davon mit n/10-Natronlauge titriert. Der Verbrauch beträgt 10,95 ccm oder 273,75 ccm n/10-Lauge für die Gesamtmenge. Demnach kommen auf Essigsäure (c) 273,75 ccm n/10-Lösung (4,26 %) und auf die Lävulinsäure 1533,75 ccm n-/10-Lösung. Diese entsprechen, auf Kohlenstoff-Skelett bezogen, 59,80 %.

### E. Bestimmung des Lävulinaldehyds.

### (Kupferzahl nach Fehling.)

Zur Ermittlung des Lävulinaldehyds werden 20 ccm des Wasserdampf-Destillates von der Ozonid-Spaltung (Gesamtmenge: 525 ccm) mit je 75 ccm Kupfersulfat-Lösung (6,93 %ig) und alkalischer Seignettesalz-Lösung (34,50 g Seignette-Salz und 10 g Ätznatron in 100 ccm Wasser gelöst) versetzt und das in der Siedehitze gefällte Kupfer-oxydul bestimmt. Auf ein Molekül Cupro-oxyd kommt ein Molekül Lävulinaldehyd.

Zwei Proben ergeben folgendes:

| | Auswage: $Cu_2O$ g | Auf die Gesamtmenge berechnet | | | Kohlenstoff-Skelett % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $Cu_2O$ g | bzw. | Lävulinaldehyd g | |
| I. | 0,1135 | 2,9793 | | 2,0815 | 8,12 |
| II. | 0,1266 | 3,3232 | | 2,3217 | 9,05 |

Dabei ist zunächst vorausgesetzt, daß nur Lävulinaldehyd und nicht etwa andere flüchtige Aldehyde wie Methylglyoxal vorliegen. Die Phenyl-hydrazin-Fällung als Phenyl-methyl-dihydro-pyridazin wurde indes nie kristallinisch. Sie war

sehr reichlich, blieb aber trotz Anwendung von Salzsäure stets schmierig.

### F. Prüfung auf Aceton.

In dem Wasserdampf-Destillat von der Ozonid-Spaltung wird noch auf Aceton geprüft. Eine Probe gibt mit alkalischer o-Nitro-benzaldehyd-Lösung eine positive Reaktion. Zur weiteren Feststellung werden 50 ccm des Destillates mit 12,5 ccm 50 %iger Schwefelsäure im Einschlußrohr auf 125° erhitzt und danach in einer destillierten Probe auf Aceton untersucht. Es war eindeutig unvergleichlich mehr Aceton festzustellen als vorher. Dies deutet darauf hin, daß offenbar Acetonsuperoxyd vorlag, das erst beim Erhitzen unter Druck in Gegenwart der Schwefelsäure gespalten wurde.

Bei dem Erhitzen im geschlossenen Rohr war Verharzung aufgetreten (für das gesamte Destillat von 525 ccm 0,3050 g Harz). Dieses ist, wie ein Blindversuch mit reinem Aceton zeigt, nicht als von diesem stammend anzusehen, sondern vielmehr vom Lävulinaldehyd.

## V. Ozonisierung von Sol-Kautschuk aus alkali-gereinigtem Latex[1].

Der benutzte Sol-Kautschuk aus alkali-gereinigtem Latex wurde folgendermaßen gewonnen:

Der mit Ammoniak konservierte Roh-Latex wird der Alkali-Reinigung unterworfen, sodann dialysiert, mit Aceton extrahiert zur Entfernung der Harze und in strömendem Äther kontinuierlich fraktioniert zur Trennung in Sol und Gel[2].

22,9180 g Sol-Kautschuk aus alkali-gereinigtem Latex werden in 400 ccm Chloroform angesetzt. Nach zwölfstündiger Quellung wird die Probe ozonisiert. Im Verlauf von etwa

[1] In Gemeinschaft mit Herrn Kehlen.

[2] R. Pummerer und H. Pahl, Ber. **60**, 2152 (1927); R. Pummerer, A. Andrießen und W. Gündel, Ber. **61**, 1583 (1928).

60 Stunden ist die vollständige Ozonisierung erreicht. Es haben sich wie bei Versuch III wieder weiße, kristallinische Partikel abgeschieden. Der abgesetzte Niederschlag wird durch einen Glasfiltertiegel abfiltriert und mit gekühltem Chloroform gut nachgewaschen. Das Gewicht des getrockneten Roh-Produktes beträgt 1,4300 g. Gegenüber den früher erhaltenen Substanzen zeigt der Körper einen schwach ester-artigen Geruch und enthält irgendwelche verklebenden Beimengungen. Diese können beseitigt werden durch Verreiben und folgendes wiederholtes Abdecken mit Äther.

Das Roh-Produkt wird aus Wasser umkristallisiert oder zweckmäßiger in Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt. Die gereinigte Substanz schmilzt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser bei 195°.

Nach der Spaltung des Ozonids schieden sich aus der erkalteten Spaltungs-Lösung keine weiteren Anteile ab. Das Ergebnis der Elementar-Analyse ist im folgenden Abschnitt VI verzeichnet.

## VI. Über das Harries'sche Lävulinaldehyd-diperoxyd.

Bei der Spaltung des Ozonids von Smoked Sheet betrug der gewonnene Rückstand 2,3890 g (aus 20 g Kautschuk). Er ist gelblich gefärbt und zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt von 179° unter Zersetzungserscheinungen. Aus der erkalteten Spaltungs-Lösung hatten sich beim Stehen über Nacht noch 0,2042 g abgeschieden. Dieses Produkt zeigt rein weiße Farbe und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 181,5°.

Das gelbliche Roh-Produkt wird mit 200 ccm Wasser in einem Kjeldahl-Kolben aufgeschlämmt und am Rückfluß-Kühler 5 Stunden lang auf 125° Heizbad-Temperatur gehalten unter gleichzeitigem Einleiten von Ozon. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit haben sich neben unverändertem Roh-Produkt weiße, kristallinische Partikel warzenförmig abgeschieden. Die überstehende Lösung wird dekantiert, daß weiße Produkt von den gefärbten Anteilen mechanisch getrennt und getrocknet.

Dieses schmilzt nunmehr bei 186,5°, die gelbliche Substanz bei 183° unter Zersetzung.

Bei der Ozonisierung des Sol-Kautschuks aus Smoked Sheet hatten sich bereits aus der Chloroform-Lösung 2,1676 g des von Harries beschriebenen, als Diperoxyd angesprochenen Körpers abgeschieden, aus der erkalteten Spaltungs-Lösung von der Ozonid-Spaltung wurden weitere 1,0644 g isoliert (aus 17,4280 g Kautschuk).

Die Substanz reagiert deutlich sauer. Sie ist in Natronlauge, Bikarbonat und Soda leicht löslich. In alkalischer Lösung mit Jod-Jodkali gibt sie die Jodoform-Reaktion. Der Schmelzpunkt des mehrmals aus Wasser umkristallisierten Produktes ist 190° unter Zersetzung. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering, in heißem Wasser etwa 1:200. In Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist die Substanz unlöslich, in Alkohol, Essigester und Aceton schon in der Kälte löslich, in der Hitze leicht löslich.

### A. Bestimmung des Äquivalent- und Molekulargewichtes.

0,0516 g des wiederholt umkristallisierten Produktes werden mit n/10-Natronlauge genau neutralisiert. Es werden verbraucht 3,90 ccm n/10-Ätznatron = 0,0156 g NaOH. Daraus ergibt sich das Äquivalentgewicht zu 132,5 (berechnet für $C_5H_8O_4$ : 132,0).

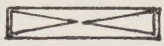
Die ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Alkohol bringt folgendes Resultat:

0,0194 g Substanz in 3,164 g Alkohol ($K = 1{,}2$): $\Delta\tau = 0{,}027°$, $M = 272{,}5$.

Der Vergleich mit der Titration (Äquivalentgewicht 132,5) zeigt, daß der Körper wie eine zweibasische Säure reagiert. Er ist offenbar das Dimere des Harries'schen Diperoxyds.

Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man derbe, dicke Platten von zum Teil unregelmäßiger Begrenzung. Die Kristalle sind teilweise doppelbrechend und zeigen zweimalige

Auslöschung. Löst man den Körper in Natronlauge, fällt ihn mit verdünnter Schwefelsäure wieder aus und kristallisiert das erhaltene Produkt noch zweimal aus heißem Wasser um, so bekommt man langgestreckte, rechtwinklige, schmale Tafeln mit keilförmigen Aufsätzen, die meist keine Doppelbrechung zeigen:



## B. Analysen.

Zur Analyse dienten für Nr. I und II das in Natronlauge gelöste, durch Schwefelsäure wieder gefällte Produkt, für Nr. III ein wiederholt aus Wasser umkristallisiertes Produkt, für Nr. IV ein aus alkali-gereinigtem Latex-Sol-Kautschuk stammendes Präparat, das wie Nr. I umgefällt wurde.

| | | |
|---|---|---|
| $C_5H_8O_4$. Ber.: | C = 45,45 % | H = 6,06 %. |
| Von Harries gefunden: | C = 45,32 % | H = 6,63 %. |
| | C = 45,42 % | H = 6,26 %. |
| I. 3,580 mg Substanz: | 6,007 mg $CO_2$, | 2,195 mg $H_2O$. |
| | C = 45,78 % | H = 6,86 %. |
| II. 5,890 mg Substanz: | 9,806 mg $CO_2$, | 3,295 mg $H_2O$. |
| | C = 45,42 % | H = 6,26 %. |
| III. 3,994 mg Substanz: | 6,700 mg $CO_2$, | 2,273 mg $H_2O$. |
| | C = 45,76 % | H = 6,36 %. |
| IV. 5,562 mg Substanz: | 9,257 mg $CO_2$, | 3,045 mg $H_2O$. |
| | C = 45,41 % | H = 6,12 %. |

## C. Versuche über die Reduktion des Peroxyds.

### *1. Reduktion mit Ferro-Salz.*

0,3965 g Substanz werden mit 2,9857 g Ferro-Ammonsulfat zusammen gelöst und die verdünnt-schwefelsaure Lösung (10 %ig) im Kjeldahl-Kolben am eingeschliffenen Rückfluß-Kühler mehrere Stunden erhitzt. Das unverbrauchte Ferro-Salz wird mit n/10-Kaliumpermanganat-Lösung titriert.

Zur Rücktitration werden 38,5 ccm n/10-Permanganat verbraucht. Die Reduktion benötigt somit, da 2,9857 g Ferro-Ammonsulfat 74,30 ccm n/10-Lösung entsprachen, 35,80 ccm Ferro-Salz-Lösung.

0,3965 g Peroxyd enthalten demnach 0,0286 g aktiven Sauerstoff. Für das Doppel-Molekül $C_{10}H_{16}O_8 = 264$ ergibt sich der aktive Sauerstoff in Atomen zu 1,19.

Die titrierte Lösung wird nunmehr der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das gewonnene Destillat verbraucht zur Neutralisierung der übergegangenen Säure 13,00 ccm n/10-Natronlauge. Es ist also auf ein Mol Peroxyd nicht ganz ein Äquivalent flüchtige Säure entstanden.

### *2. Reduktion mit Titantrichlorid.*

(Nach E. Knecht und E. Hibbert[1].)

Als Urtiter-Substanz dient Mohrsches Salz, das in verdünnter Schwefelsäure (10 %ig) gelöst und aufgefüllt wird. Eine abpipettierte Probe wird mit n/50-Permanganat-Lösung bis zur Rosa-Färbung versetzt, als Indikator Rhodankalium zugegeben und bis zur Entfärbung mit Titantrichlorid-Lösung titriert. Dabei wird dauernd unter Kohlensäure-Atmosphäre gearbeitet. Das angewandte Peroxyd wird für die Titration in einem geeigneten Solvens gelöst, mit einem Überschuß der eingestellten Titantrichlorid-Lösung versetzt und mit einer Ferri-Salz-Lösung zurücktitriert, die nach Zimmermann-Reinhardt mit n/10-Permanganat eingestellt ist.

Der Titer der Titan-Lösung war f = 0,29065 = 1/34,405-normal. Die erhaltenen Werte sind alle auf 1/10-Normal-Lösung umgerechnet.

I. Das Peroxyd wird in heißem Wasser gelöst, mit Titantrichlorid-Lösung versetzt, der Überschuß in der Kälte zurücktitriert.

---

[1] Ber. **36**, 166 und 1549 (1903); **38**, 3318 (1905); **40**, 3819 (1907).

II. Das Peroxyd wird in kaltem Alkohol gelöst, mit der Titan-Lösung versetzt und nach 3 Stunden zurücktitriert.

III. Das Peroxyd wird erstens in Aceton und zweitens in Alkohol gelöst, mit der Titan-Lösung versetzt, kurz erhitzt und in der Kälte zurücktitriert.

| | Substanz | n/10-$TiCl_3$ | $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salz Rück-titration | Verbrauch zur Reduktion | Aktiver Sauerstoff | Atome O pro $C_{10}H_{16}O_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 0,0385 g | 8,78 ccm | 3,31 ccm | 5,47 ccm | 4,376 mg | 1,875 |
| | 0,0610 g | 14,59 ccm | 5,80 ccm | 8,79 ccm | 7,032 mg | 1,90 |
| | 0,0635 g | 14,56 ccm | 5,33 ccm | 9,23 ccm | 7,384 mg | 1,92 |
| II. | 0,0585 g | 14,53 ccm | 6,64 ccm | 7,89 ccm | 6,312 mg | 1,78 |
| | 0,0610 g | 14,58 ccm | 5,96 ccm | 8,62 ccm | 6,896 mg | 1,865 |
| | 0,0630 g | 14,58 ccm | 5,86 ccm | 8,72 ccm | 6,976 mg | 1,83 |
| III. | 0,0635 g | 12,60 ccm | 4,24 ccm | 8,36 ccm | 6,688 mg | 1,675 (1) |
| | 0,0645 g | 14,53 ccm | 5,30 ccm | 9,23 ccm | 7,384 mg | 1,89 (2) |

Das Reduktionsergebnis zeigt, daß auf das monomolekulare Peroxyd ein Atom aktiver Sauerstoff kommt bzw. auf das Dimere ein Molekül Sauerstoff, also das Doppelte als bei der Reduktion mit Ferrosalz.

## Lebenslauf.

Am 11. August 1899 wurde ich, Carl Christoph Gerlach, als Sohn des Ingenieurs Paul Richard Gerlach und seiner Ehefrau Anna geb. Reichspfarr zu Heidenheim a. Brenz (Württemberg) geboren. Von 1910 bis 1918 besuchte ich das Städtische Realgymnasium zu Chemnitz, wo mein Vater an der Staatlichen Akademie für Technik als Professor des Maschineningenieurwesens tätig ist. Im Mai 1918 erwarb ich auf Grund einer außerordentlichen Reifeprüfung das Reifezeugnis. Sommer-Semester 1918 bis Winter-Semester 1918/19 war ich an der Universität Leipzig als stud. math. et rer. nat. immatrikuliert, jedoch zum Heeresdienst beurlaubt. Nach meiner Entlassung aus dem Heeresverband arbeitete ich von Januar 1919 bis September 1920 als Praktikant in der Materialprüfungs-Anstalt der Technischen Hochschule Stuttgart und in den Wanderer-Werken vorm. Winklhofer & Jaenicke A.-G. in Chemnitz-Schönau. Im Winter-Semester 1920/21 studierte ich an der Technischen Hochschule Stuttgart Maschinenbau. Sommer-Semester 1921 bis Sommer-Semester 1924 besuchte ich die Staatliche Akademie für Technik zu Chemnitz, Abteilung für Chemiker, die ich im Juli 1924 mit dem Ingenieur-Zeugnis verließ. Seit Winter-Semester 1924/25 studierte ich an der Universität Erlangen Chemie, wo ich am 22. Juni 1925 das erste, am 22. Juni 1926 das zweite Verbandsexamen ablegte. Von Juli 1926 bis Juli 1928 war ich mit der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Ich bin sächsischer Staatsangehöriger und evangelisch-lutherischer Konfession.